

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: B200434004

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

厦门市大气中多环芳烃的时空分布
及分子标志物的来源示踪

Distribution Characteristic of PAHs in the Air of Xiamen
and Molecular Markers Indicating Pollution Sources

印 红 玲

指导教师姓名: 洪 华 生 教授

王 新 红 副教授

专 业 名 称: 环 境 科 学

论文提交日期: 2007 年 5 月

论文答辩日期: 2007 年 6 月

学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席: 盛国英 研究员

评 阅 人: 盛国英 研究员 博导

朱 彤 教授 博导

张枝焕 教授 博导

2007 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

目 录

中文摘要

英文摘要

第一章 绪论	1
1.1 大气中 PAHs 的污染现状	1
1.2 大气中 PAHs 的源解析方法	2
1.3 大气中 PAHs 源解析的研究进展	9
1.4 海洋对沿海城市大气中 PAHs 污染及来源分配的影响	10
1.5 研究目标	16
1.6 研究内容及技术路线	16
第二章 实验部分	18
2.1 研究区域背景介绍	18
2.2 样品采集	20
2.3 样品制备	27
2.4 仪器分析	28
2.5 质量控制与质量保证	34
第三章 厦门市大气中 PAHs 的时空分布特征	36
3.1 厦门市大气中 PAHs 的组成特征	36
3.2 厦门市大气中 PAHs 的粒径分布特征	38
3.3 厦门市大气中 PAHs 的浓度及其苯并[a]芘等效毒性 (BEQ)	39
3.4 厦门市大气 PM ₁₀ 中 PAHs 的季节变化	43
3.5 厦门市大气 PM ₁₀ 中 PAHs 的空间分布特征	47
第四章 城市与海洋大气中 PAHs 及饱和烃的分布差异及影响因素	49
4.1 城市与海洋大气中 PAHs 的浓度及组成分布的差异	49
4.2 城市与海洋大气中饱和烃的组成分布差异	59
4.3 海洋对城市大气中 PAHs 污染状况及来源分配的影响	64

第五章	沿海城市大气中 PAHs 的来源分析.....	69
5.1	机动车尾气源谱的建立.....	69
5.2	厦门市大气 PM ₁₀ 中 PAHs 的来源解析.....	75
5.3	海洋对厦门市大气中 PAHs 来源分配的影响.....	84
第六章	分子标志物研究大气烃类污染对区域环境质量的影响...	88
6.1	各环境介质中饱和烃的分布特征.....	88
6.2	各环境介质中 PAHs 的浓度与组成分布特征.....	94
第七章	结论、创新点及建议.....	100
7.1	结论.....	100
7.2	创新点.....	100
7.3	建议.....	100
参考文献	101

攻读博士学位期间发表的论文

致谢

厦门大学博硕

摘要

本论文在系统研究厦门市及其近海区域大气中多环芳烃（PAHs）的组成、时空分布特征及主要来源的基础上，着重分析了沿海城市的海洋特征（海—气交换、海陆风、台风等）对城市大气 PAHs 的污染水平及来源分配的影响，并解析了与海洋相关的污染源（海洋二次挥发源、海上船舶尾气源、通过海洋的传输源等）的相对贡献率，取得以下结果：

1. 厦门市春、夏、秋、冬四个季节大气 PM_{10} 中 15 种优控 PAHs 的浓度 ($\Sigma 15PAHs$, 萘除外) 在不同季节的分布趋势为秋季 ($32.6 \pm 7.4 \text{ ng/m}^3$) > 春季 ($17.5 \pm 6.4 \text{ ng/m}^3$) > 冬季 ($10.5 \pm 5.1 \text{ ng/m}^3$) > 夏季 ($3.7 \pm 2.4 \text{ ng/m}^3$)，与国内各城市相比处于较低水平，其季节变化主要受气象因素的控制，日变化主要受污染源排放强度的影响。其组成以中低分子量 PAHs (Phen, Py, Fluo, Chry) 为主，空间分布呈现出一定的功能区差异，在湖里（工业区/交通密集区）监测点的浓度最高。
2. 海洋对沿海城市大气中 PAHs 的污染状况及来源分配有明显的影响。尽管厦门市大气 PM_{10} 中的 PAHs 多为局地源输入，其近海区域的大气气相中 Fluo、Phen 等易挥发的 PAHs 却有与海洋相关的其它污染来源的显著贡献，如海洋二次挥发源、海上船舶排放源、经过海洋的传输源等，在一定条件下其贡献率可高达 40%~80%。
3. 比值法/轮廓图法、分子标志物法及主成分因子法等联合解析厦门市大气中 PAHs 的来源，结果表明机动车尾气（汽油/柴油）是主要来源；其次，燃煤、工业排放、化石燃料未燃烧的残余排放、烹调油烟各有一定贡献。由隧道实验建立的厦门市机动车尾气源源谱及多种计算方法估算出厦门市机动车尾气排放的 PAHs 中汽油车和柴油车的贡献率分别约为 70% 和 30%。

4. 台风天气对厦门市大气中PAHs等有机烃类化合物的污染有较大的影响，其中台风和降雨对大气PM₁₀及其负载的PAHs有明显的清除作用，但由于带来了外来源的大量输入而显著增加了气相PAHs 的污染程度。台风来临时PAHs等污染物呈现出长距离传输源的特征，台风后其在大气中的浓度及分布特征在短期（1~2天）内就逐渐回复到正常天气状况时的状况，说明厦门市大气中PAHs等污染物的主要污染源为局地排放源（机动车尾气、工业排放等），而非长距离传输源。
5. 厦门市不同环境介质均受到了PAHs的污染。大气中PAHs等烃类污染物质可能通过干/湿沉降、海/气交换、气/土平衡等过程迁移传输到环境各相介质中，对区域环境质量造成一定的影响。

【关键词】：多环芳烃 台风 厦门 海洋 二次污染源

厦门大学博硕

Abstract

Hydrocarbons pollution has become significant characteristic of air pollution in most Chinese cities. Atmospheric PAHs can be present in particulate phase and gas phase which are hazardous to human health.

Studies were carried out in Xiamen city, Fujian Province, P.R.China. In the study, we aimed to (1) investigate the levels, patterns and the main sources of PAHs; (2) study the effect of the ocean on the distributions and the sources contributions to PAHs over the city. The main conclusions obtained are as follows:

1. Average concentrations of $\Sigma 15\text{PAHs}$ bound to PM_{10} were $17.5 \pm 6.4 \text{ ng/m}^3$, $3.7 \pm 2.4 \text{ ng/m}^3$, $32.6 \pm 7.4 \text{ ng/m}^3$ and $10.5 \pm 5.1 \text{ ng/m}^3$ for spring, summer, autumn and winter, respectively, mainly controlled by meteorologic conditions. The dominant PAHs components were low and middle molecular weight PAHs including phenanthrene, pyrene, fluoranthene and chrysene. The concentration of gas phase PAHs collected in summer 2006 ranged from 63.5 ng/m^3 to 234.3 ng/m^3 with acenaphthene, fluorene and phenanthrene being the dominant components. There were some differences in the distribution patterns in space.
2. Ocean can significantly influence the distributions of PAHs and their sources contributions in the air of seashore city. Though PAHs in PM_{10} over the city was dominated by the emissions of local sources (vehicles emission and industry emissions), 40%~80% of volatile PAHs (fluorene, phenanthrene, etc.) in gas phase at the near sea monitoring site was from other sources such as secondary emissions from the sea, ships emissions, transport sources, etc..
3. Diagnostic ratios, molecular markers and PCA analysis were used to track the sources of PAHs. The main source of airborne PAHs was from vehicle exhaust

(gasoline and diesel exhaust) with a minor contribution from coal combustion, industry and cooking emissions. Gasoline-engined and diesel-engined vehicles contributed about 70% and 30% of PAHs from vehicles emissions, respectively, calculated from the results of Xianyue Tunnel. .

4. There were significant effects of typhoon on the concentration, distribution and sources of PAHs over the city. In typhoon period, long range transport source was investigated and significant washout effects of pollutants bound to PM₁₀ were observed. However, typhoon highly increased the concentration of PAHs in the gas phase. After typhoon, the concentration and distribution of PAHs in air returned to the normal status in 1~2 days suggesting that the emissions from local sources (vehicles emissions and industry emissions) were their main sources rather than long range transport source.
5. All kinds of environmental medium (air, water, soil, etc.) of Xiamen city have been polluted by PAHs. Hydrocarbons pollution in air affected the environmental quality of region area.

[Keywords]: polycyclic aromatic hydrocarbons, typhoon, Xiamen, marine, secondary pollution source

第一章 绪论

摘要

本章介绍了大气中 PAHs 的污染状况及其来源解析的各种方法,着重分析了沿海城市的海洋特征(海—气交换、海陆风、台风等)对城市大气中 PAHs 的污染水平及源分配的影响。

1.1 大气中 PAHs 的污染现状

近年来随着城市发展的进程加快,我国城市大气污染已经由燃煤型污染转化为燃煤型与机动车尾气型共存的复合污染,有机物污染突出,尤其是烃类污染非常严重(王玮 等, 2000),对人体健康有较大的威胁。

多环芳烃(PAHs)类化合物是大气中广泛存在且对人类健康致癌性威胁最大的“元凶”,目前已经发现致癌性PAHs及其衍生物已超过400种,其中苯并[a]芘(BaP)是公认的三致(致癌、致突变、致畸形)化合物,甲基化PAHs如各种甲基萘、甲基菲、甲基芘等化合物还可使本来无致癌活性的母体PAHs化合物变成有致癌作用的物质。同时,PAHs也是与人类关系最密切的环境致癌物,汽车尾气以及人类日常生活中的某些活动以及某种嗜好如吸烟,油脂食物的煎、烘、熏等烹调过程,居民的室内烤火习惯等均与大气中PAHs的含量及分布有密切关系。美国环保局(EPA)于70年代公布了16种需优先控制的PAHs。

由于各国发展水平及工业结构的不同,不同国家和地区大气中PAHs的来源及浓度水平差异很大。总的来说,20世纪的前半个世纪,大气中有机污染物主要来自城市工业废气,而其后的40余年间,机动车尾气排放越来越受到重视。而今机动车排放已占首位,在俄罗斯超过50%,在美国一般占36%~63%,洛杉矶为71%(Benner et al., 1989; 成玉 等, 1998)。到目前为止,欧美发达国家基本已经走过了重污染阶段,PAHs污染已得到有效的控制,其大气中PAHs的浓度水平比亚洲发展中国家低1~2个数量级,且呈逐渐降低的趋势(Brown et al., 1996)。但是在发展中国家如中国的各大城市(兰州、太原、大同、呼和浩特、北京、天津、上海、澳门等)大气中均检测出较高浓度的PAHs及取代的PAHs(孙韧 等, 2000; 刘瑞莲 等, 1995; 彭林 等, 1999; 祁士华 等, 2000),其中兰州市大气

PM₁₀中烃类总浓度高达1.3~9.5 μg/m³ (彭林 等, 1999); 北京市冬季大气中强致癌的BaP在所有监测点均超过国家标准 (10 ng/m³), 其BaP污染相当于美国60年代商业区污染较严重的情况 (曾凡刚 等, 2002)。戴朝霞 等 (2006) 选取中国的四大城市为代表, 发现北京市大气PM₁₀中PAHs含量最高 (172.5 ng/m³), 是南方沿海城市广州 (68.8 ng/m³) 的2.5倍, 南方内陆城市成都 (55.3 ng/m³) 的3倍, 远远高于沿海城市青岛 (2.3 ng/m³)。在中国南方沿海的珠江三角洲地区, 广州市大气PM₁₀中检出70多种PAHs, ΣPAHs的总浓度为7.4~159.4 ng/m³; 深圳市大气中检出80多种PAHs, 优控PAHs浓度为5.5~54.2 ng/m³, 平均值为16.9 ng/m³; 珠海市大气中优控PAHs为13.9~39.7 ng/m³, 平均值为26.8 ng/m³; 澳门的大气中检出80多种PAHs, 其中优控PAHs浓度为9.0~40.5 ng/m³, 平均值为17.7 ng/m³; 香港市区大气中检出50多种PAHs, 优控PAHs浓度为5.0~297.1 ng/m³ (成玉 等, 1998; Bi et al., 2002; Guo et al., 2003)。另外, 台湾大气PM₁₀中PAHs总浓度为15.0~246.4 ng/m³, 气相PAHs总浓度为86.1~3476.6 ng/m³ (Fang et al., 2004)。因此, 中国各城市大气中PAHs的分布规律基本为: 自城区中心向外而减少, 北方城市高于南方城市, 沿海城市低于内陆城市。

城市大气中的PAHs污染通过大气迁移传输以及干湿沉降、海气交换等过程对其邻近的海域已造成不可忽视的环境污染, Ding 等 (2007) 总结了太平洋和亚洲上空PAHs污染的状况, 发现海洋上空的PAHs高浓度值出现在包括渤海和日本海的远东地区, 其算术平均值为48.5 ng/m³, 均低于其邻近的大陆地区, 如青岛 (87.5 ng/m³) (Guo et al., 2003), 韩国汉城 (89.3 ng/m³) (Park et al., 2002), 日本的Fuji (365 ng/m³) 和Shimizu (270 ng/m³) (Ohura et al., 2004)。Simcik 等 (1997) 指出芝加哥的城市大气排放分别增加了其邻近水体 (密歇根河流、IL/Gary, IN和Chesapeake湖) 上空大气中PAHs的浓度12倍。因此, 了解大气中PAHs的污染水平、时空分布并解析其污染来源, 对于大气污染控制管理工作 and 保护人体健康均有着深远的意义。

1.2 大气中 PAHs 的源解析方法

大气中PAHs的源解析方法从最初的源模式方法逐步过渡到受体模式方法, 目前一般包括比值法、轮廓图法、分子标志物法、统计学法、碳同位素法等。从定性阶段逐渐过渡到定量阶段的过程中, 其源解析方法在不断的演化跟进。自20

世纪70年代受体模型问世以后，PAHs的源解析方法就逐渐从源模型过渡到受体模型以及源—受体模型，现在的研究者们多根据可利用的源—受体的数据选择恰当可行的受体模型。受体模型是指通过对大气环境样品（受体）的化学和显微分析，确定各污染源贡献率的一系列技术，其最终目的是识别对受体有贡献的污染源，并且定量计算各污染源的分担率。因为受体模型不要求对污染物排放源进行详细调查，不依赖于气象资料和大气在大气中的许多特征参数，而且能解决扩散模型难以处理的一些问题，因而发展迅速。目前应用于PAHs来源识别和解析的受体模型分类见图1.1（汤国才 等，1993；刘维立 等，1999）。

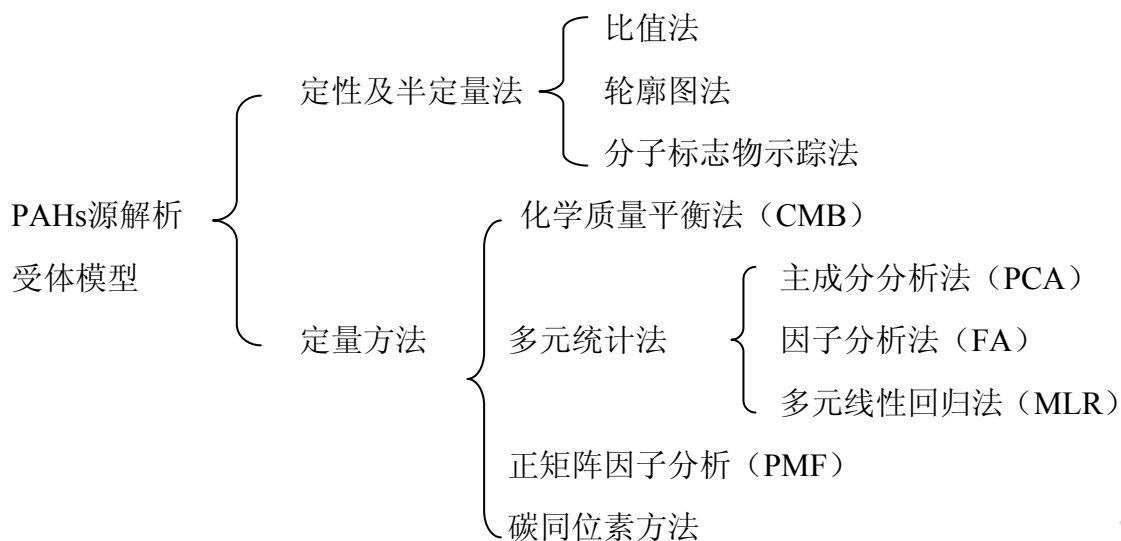


图 1.1 PAHs 源解析的受体模型

1.2.1 分子标志物示踪方法

分子标志物是指在分子水平上具有确定的化合物结构，可用于追踪成因和演化，鉴定物质来源的特征化合物。它具有的明显优点有：（1）各类分子标志物可提供许多很精细的物质来源信息；（2）分子标志物往往是以一系列化合物形式存在，从而将所贮藏的信息更丰富完整的反应出来；（3）分子标志物所能提供的物质示源的信息度和灵敏度往往比化合物分析本身高出几个数量级，它更灵敏也更直接可观。

经典的分子标志物包括烷烃类（正构烷烃、类异戊二烯烃、甾萜烷）、PAHs类等。

1.2.1.1 PAHs

大气中的 PAHs 来源于有机化合物通过高温反应、石油等产物的低温蒸发和地质尘埃，其主要来源为人为活动的污染，城市大气环境中的主要来源是化石燃料（煤和石油等）、木材、塑料等物质的不完全燃烧及机动车尾气的排放等。燃烧时，PAHs 主要以气态释放，在高温条件下，几乎所有碳氢化合物都能产生一定量的 PAHs，缺氧是生成 PAHs 的一个重要条件。排放到大气中的 PAHs，温度降低，会迅速冷凝，为具有高度吸附性能的细小尘埃所吸附。PAHs 可随降落的烟尘污染更大面积的土壤和水体。因此人为活动产生的 PAHs 是不完全燃烧的产物，燃烧越充分，产生得越少。众多学者将 PAHs 作为大气有机污染良好的分子标志物进行污染源解析的工作（彭林 等，1999；Fang et al., 2004；何凌燕 等，2007）。

不同污染来源的 PAHs 组分特征是不同的，可以根据这些差异判断污染来源。汽油燃烧与燃煤的产物中 PAHs 的组成有明显的不同。燃烧来源的 PAHs，由于在高温下生成，一般烷基化程度不高，母体 PAHs 的含量较高，且高环数的 PAHs 占优势。机动车尾气中的 PAHs 以苾、芴、菲、荧蒹、芘、蒽等为主要组分（Chang et al., 2005），其中汽油车尾气中高分子量的晕苯和苯并[g,h,i]芘可作为其特征化合物（Masclet et al., 1988；Simicik et al., 1999），柴油车尾气中芴及菲等低分子量 PAHs 为优势组分，其高分子量 PAHs 的排放量显著低于汽油车尾气（朱利中 等，2003）；燃煤源产生的 PAHs 的优势组分有菲、荧蒹、芘；木柴燃烧源的优势组分为苯并[a]芘、荧蒹；焚烧源为菲、芘和荧蒹（Kulkarni and Venkataraman, 2000）。

1.2.1.2 正构烷烃

正构烷烃由于分子中含有高键能的碳—碳键，结构稳定，在一定程度上能保留它原有的结构特征，因此是一个经典的有机地球化学指标。正构烷烃的组成、分布、主峰碳数、碳优势指数（CPI）、UCM等参数可提供污染源极其重要的地球化学信息，并用于判断其污染来源（Simoneit, 1978；Simoneit and Monica, 1982；彭林 等，1999；仝青 等，1995；周家斌 等，2004）。

正构烷烃的来源包括天然源和人为来源。不同来源的正构烷烃的组成特征有较大差异，其分布形式具有较明确的生源意义。来源于浮游生物和藻类脂肪酸的低碳数正构烷烃，碳数分布范围小于 nC_{20} ，奇偶优势不明显，如 nC_{17} ， nC_{19} 的

正构烷烃主要来自于浮游植物, $nC_{16}\sim nC_{22}$ 偶数碳正构烷烃则多来自于细菌; 而来源于高等植物蜡质的高碳数正构烷烃, 其碳数范围以 $>C_{25}$ 为特征, 最丰富的组分是 nC_{27} 、 nC_{29} 、 nC_{31} 、 nC_{33} , 在 $nC_{23}\sim nC_{33}$ 范围内有明显的奇偶优势。因此, 正构烷烃色谱图的前峰表示的低碳数群, 主要为低等水生生物化学作用的产物, 而后峰高碳数群主要为水生和陆生植物生化作用的产物, 双峰群则表明这两类生物物的混合来源 (Dembiciki, 1976; Didyk, 1978)。

正构烷烃的各种指纹参数有较强的来源指示意义。正构烷烃主峰碳数 (C_{max}) 指色谱峰中的质量分数最大的正构烷烃碳数, 一般被用作有机质来源和成熟度的标志, 来自于汽车尾气以及石油等化石燃料的污染物一般成熟度较高, 其主峰碳数较低。当 $C_{max} \geq 27$, $CPI \geq 3$ (有时会达到6~9或更大) 时, 正构烷烃主要来自于高等植物蜡等生物来源; $C_{max} < 23$, CPI 值接近于1时, 主要来自于化石燃料或生物质 (如木材、农产品残渣和树叶) 的不完全燃烧等人为来源; 而当 $23 \leq C_{max} < 27$, $1 < CPI < 3$ 时, 正构烷烃则具有高等植物等现代生物和化石燃料的双重来源 (成玉 等, 1998; 段毅 等, 1999; 祁士华 等, 2000)。

碳优势指数 (CPI) 是色谱峰中正烷烃奇数碳的质量分数与偶数碳的质量分数之比。因为生物体内的正构烷烃中奇数碳高于偶数碳, 存在着明显的奇偶优势, 而有机质在演化过程中奇数优势消失。所以 CPI 值越接近于1, 则说明该样品的成熟度越高, 反之越低。

UCM则是烷烃的谱图上未分离的复杂混合物 (unidentified complex material, UCM) 出现的鼓包。一般认为, UCM是许多结构复杂的带支链和环的烃类, 来自于生物降解或风化的石油残留物 (Volkman et al., 1992)。UCM的含量或未分离组分与能分离组分的相对比值 (U/R) 可用于作为污染物输入的判断标准, U/R 比值在2.3—3.9是来自于木柴和煤的不完全燃烧, 而 >4 是机动车尾气 (Simoneit, 1986)。

高等植物蜡的指纹分布可用于区分局地源与长距离传输源, 尤其是用于判断海洋大气中陆源有机物的长距离传输 (Simoneit, 1977, 1986a)。如青岛通过比较亚洲尘时期样品中正构烷烃的 CPI 相对较高, 植物蜡含量增加, 认为其显示出典型的长距离传输特征 (Guo et al., 2003)。植物蜡碳数 $WaxC_n$ 可用于计算正构烷烃中植物蜡来源的贡献率, 该指数用正构烷烃浓度与其相邻两个碳数浓度平均

值之差来表示, 即: $WaxC_n = C_n - 0.5 \times (C_{n+1} + C_{n-1})$, 当 $C_n < 0$ 时, 定义 $C_n = 0$ 。

1.2.1.3 类异戊二烯烃

这是一类具有规则甲基支链的饱和烷烃, 在它们的分子中, 每隔三个碳链($-CH_2-$)有一个甲基支链, 成为一系列化合物。低碳数的类异戊间二烯型烷烃中, 姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)是最常见且含量较高的组分。大气环境中若检测到Pr和Ph等类异戊间二烯型烷烃的存在, 则表明受到化石燃料残余物的污染。

1.2.1.4 甾萜类化合物

甾萜烷类化合物是一类分子量大、难溶于水、抗风化、不易被微生物降解的化合物, 它们是生物体不能直接合成的, 可从分子水平上提供关于有机质来源的丰富的地球化学信息, 因而成为有机污染物的源解析研究中特别有效的工具。

甾萜系列化合物是来自于真核生物(包括藻类核高等植物)的甾醇经过漫长的地质作用(成岩作用)经还原形成的。它们不存在于现代生物质及燃烧产物中, 也不存在于汽油或柴油中, 而是主要发现于机油(润滑油)中, 也就是说它主要是通过汽车发动机的润滑油排放到大气中的(Didyk et al., 2000; 贺桃娥 等, 2004; Bi et al., 2002), 在色谱图中, 由 $m/z = 217$ 和 $m/z = 218$ 离子峰确定。在机动车排放的大气样品中普遍检测到甾萜(Rogge et al., 1993; Schauer et al., 2002), 在煤燃烧源的样品中没有检测到(Oros and Simoneit, 2000)。

萜类是环状异戊二烯化合物。根据其分子结构分为单萜(C_{10})、倍半萜(C_{15})、二萜(C_{20})、三萜(C_{30})等。其中藿烷系列化合物是沉积物、石油和煤中普遍存在的成分(约翰斯, 1991)。17 α (H), 21 β (H)-藿烷类化合物的性质非常稳定, 在一般条件下不会降解, 因此可以作为化石燃料燃烧源的有机示踪物(Rogge et al., 1993; Cass, 1998)。在色谱图($m/z=191$)中, 典型的石油输出特征为以17 α , 21 β - C_{30} 藿烷($C_{30}\alpha\beta$ 藿烷)为主峰碳。

藿烷系列化合物的构型可用于判断成熟度的高低。在早期成岩阶段构型上均以生物构型(R)为主, 在成岩过程中逐渐转变为地质构型S, 最后达到S和R平衡。汽油车和柴油车尾气排放特征是22S藿烷比其对应的22R藿烷相对丰度高(Bi et al., 2002)。C₃₁或C₃₂升藿烷的22S/(22S+22R)比值可用于区分石油源与生物质燃烧源(Peters and Moldovan, 1991), 石油源中的藿烷具有高的热成熟度(Peters and Moldovan, 1991), 比值为0.57~0.6(Seifert and Moldovan, 1986; Peters and

Moldovan, 1991), 而生物质燃烧源则远低于该值 (Standley and Simoneit, 1987)。用C₂₉~C₃₁霍烷的比例可以分辨煤烟和汽车尾气污染, 如17 α , 21 β -C₃₀霍烷与17 α , 21 β -C₃₁升霍烷 (22R) 的比例为3.7则为汽油来源, 2.5为柴油, 0.1-2.6为煤 (随着煤的级别的增加而增加) (Oros and Simoneit, 2000)。

近年来, 各国研究者开发了一些新的分子标志物来指示污染来源, 如1-硝基芘是机动车尾气一次排放污染源的优良指示物 (Cecinato et al., 1999), 左旋葡聚糖可指示含纤维素的生物质燃烧源 (Fraser et al., 2000; Simoneit et al., 1999; Simoneit, 2002)、蒽烯是木柴燃烧的特征产物 (Oros and Simoneit, 2001; Simoneit, 2000) 及胆固醇作为肉类烹食源的特征化合物等 (Cass et al., 1998; Schauer et al., 1996, 2000; Zheng et al., 2002)。

1.2.2 比值法/轮廓图法

PAHs 的比值法和轮廓图法研究研究甚多, 常用的特征比值见表 1.1。

表 1.1 大气颗粒物中 PAHs 的比值

	BaA/BaP	BaA/Chry	Py/BaP	BaP/BgP	Fluo/(Fluo+Py)	BbF/BkF
汽油车尾气	0.5 ^a	0.3-1.2 ^b	0.9 \pm 0.4 ^c	0.3-0.4 ^d	0.4 \pm 0.08 ^e	1.1-1.5 ^f
柴油车尾气	1.0 ^a	0.2-0.4 ^b	0.8 \pm 0.9 ^c	0.5-0.8 ^b	0.6-0.7 ^b	
木柴燃烧	1.0 ^a	0.7-0.9 ^b	0.7 ^c		0.7 ^b	0.8-1.1 ^f
机动车尾气		0.4-0.6 ^c		0.2-0.6 ^g		
		0.6 ^b		0.3-0.8 ^b		
焦炼		0.5-0.7 ^h				2.5-2.9 ^d
燃煤/冶炼		1.0-1.2 ^{h, d}		0.9-6.6 ⁱ		3.5-3.9 ^d

^aLi and Kamens (1993); ^bSimcik等 (1999); ^cKhalili等 (1995); ^dMasclet等 (1987); ^eSicre等 (1987); ^fDickhut等 (2000); ^gBarale等 (1991); ^hGschwend and Hites (1981); ⁱDaisey等 (1979)。

其次, 甲基 PAHs 与母体 PAHs、PAHs 的各种同分异构体之间的比值也可以指示燃烧来源和石油来源 (Bouloubassi and Salot, 1993)。一般来说, 石油来源的 PAHs 中烷基取代的 PAHs 比其母体 PAHs 含量高, 因为石油在低温下形成时, 其烷基化程度很高, 特别是 C₂-或者更高烷基取代的 PAHs 系列 (Laflamme, 1978; Sporstol, 1983)。故烷基化 PAHs/母体 PAHs 的比值越高, 指示以石油来源为主; 比值越低, 指示燃烧来源为主 (牛红云 等, 2005; 段菁春 等, 2006; 张树才 等, 2007)。甲基菲指数是一个重要的有机质成熟度指标, 热演化程度低的现代来源的芳烃中 MPI1 一般较低 (0.7) 左右, 热演化程度高的石油和沉积物中则一般较

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕